



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002275418 A**(43) Date of publication of application: **25.09.02**

(51) Int. Cl.

C09D183/06
B32B 27/00
B32B 27/36
C09D 5/00
C09D183/02
C09D185/00

(21) Application number: **2001077923**(22) Date of filing: **19.03.01**(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **IWAI MICHINAO**
KIN TATSUICHIRO
OMORI SATOSHI
MINEMATSU HIROMASA

(54) **COATING COMPOSITION, RESIN-LAMINATED
 ARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE
 SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition which gives resin-laminated articles having both improved taper abrasion resistance and improved bendability.

SOLUTION: This coating composition is obtained by hydrolyzing and polycondensing a composition comprising (A) one equivalent of a condensable silicon compound having one or more epoxy ring-containing groups each

bound to a silane and not separated by hydrolysis, or its preliminary hydrolyzate, (B) ≈ 0.4 equivalent of a tetraalkoxysilane or its preliminary hydrolyzate, and (C) 0.01 to 0.4 equivalent of a hydrolysable compound containing one or more elements selected from the group consisting of Al, Ti, Zr and B. Preferably, the condensable silicon compound A, the tetraalkoxysilane B and the hydrolysable compound C are γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane, tetraethoxysilane, and tetra(2-butoxyethoxy)zirconium, respectively.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275418

(P2002-275418A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラート ⁷ (参考)
C 0 9 D 183/06		C 0 9 D 183/06	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/00	1 0 1	B 3 2 B 27/00	1 0 1 4 J 0 3 8
27/36	1 0 2	27/36	1 0 2
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
183/02		183/02	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-77923 (P2001-77923)

(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 岩井 理直

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(72) 発明者 金 辰一郎

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物、樹脂積層成形体及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 樹脂積層成形体の耐テーパー摩耗性及び曲げ性の向上を両立させる樹脂積層体が得られるコーティング組成物を提供する。

【解決手段】 (A) シランに結合し加水分解で遊離しないエポキシ環含有基を1以上有する縮合性珪素化合物またはその予備加水分解物1当量、(B) テトラアルコキシシランまたはその予備加水分解物0.4当量以下、ならびに(C) A 1、T i、Z r及びBからなる群から選ばれた1種以上の元素を含有する加水分解性化合物0.01~0.4当量を含む組成物を、加水分解及び重合することにより得られたコーティング組成物。好ましくは、縮合性珪素化合物Aがγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、テトラアルコキシシランBがテトラエトキシシラン、そして加水分解性化合物Cがテトラ(2-プロトキシエトキシ)ジルコニウムである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) シランに結合し加水分解で遊離しないエポキシ環含有基を少なくとも1つ有する縮合性珪素化合物またはその予備加水分解物1当量、(B) テトラアルコキシシランまたはその予備加水分解物0.4当量以下、ならびに(C) アルミニウム、チタン、ジルコニウム及びホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む加水分解性化合物0.01～0.4当量を含む組成物を、加水分解及び重縮合することにより得られたコーティング組成物。

【請求項2】 加水分解性化合物Cがジルコニウム化合物であることを特徴とする請求項1のコーティング組成物。

【請求項3】 縮合性珪素化合物Aがγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランであり、テトラアルコキシシランBがテトラエトキシシランであり、そして加水分解性化合物Cがテトラ(2-エポキシエトキシ)ジルコニウムであることを特徴とする請求項1又は2のコーティング組成物。

【請求項4】 ポリマー素材と、請求項1～3のいずれかに記載のコーティング組成物を該ポリマー素材上に塗布し、硬化することによって得られた硬化皮膜とからなる樹脂積層成形体であって、該硬化皮膜についてテーパー摩耗(500サイクル後)試験を行なった際のヘーズの増加が3%以下であることを特徴とする樹脂積層成形体。

【請求項5】 該ポリマー素材がポリカーボネート成形体であることを特徴とする請求項4の樹脂積層成形体。

【請求項6】 該ポリマー素材をポリカーボネートの厚さ1mmのシートとし、硬化皮膜の厚さを2mmとし、該硬化皮膜を外側にして直径20mm丸棒に沿わせたととき、該実質的にクラックが発生しない、請求項4または5に記載の樹脂積層成形体。

【請求項7】 (A) シランに結合し加水分解で遊離しないエポキシ環含有基を少なくとも1つ有する縮合性珪素化合物またはその予備加水分解物1当量、(B) テトラアルコキシシランまたはその予備加水分解物0.4当量以下、ならびに(C) アルミニウム、チタン、ジルコニウム及びホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む加水分解性化合物0.01～0.4当量を含む組成物を、加水分解及び重縮合することにより得られたコーティング組成物をポリマー素材上に塗布し、硬化させることを特徴とする樹脂積層成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、コーティング組成物、ならびに該組成物を用いて製造された、表面の耐摩耗性に優れ、且つ耐熱性・曲げ性に優れた樹脂積層成形体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ポリカーボネート樹脂は透明性に優れており、軽量で耐衝撃性が良いことから、ガラスに代わる構造材料として広く使用されているが、耐摩耗性及び耐薬品性が悪いという欠点がある。そのため、この成形体についてはその表面をハードコート処理することにより耐摩耗性及び耐薬品性の向上が図られており、クロイダルシリカ含有シリコンコート剤の塗布が特に効果的である(特公昭52-39691号公報、特公昭62-55554号公報、特公平1-36505号公報参照)。上記シリコンコート剤の性能が改良された結果、ポリカーボネート樹脂成形体は戸外に面する窓ガラスや自動車用のガラス、バイクの風防、ゴーグル等の用途にも使用されるようになった。ただし、このような用途では、優れた耐摩耗性に加えて、高度の曲げ性も要求される。しかし、上記のクロイダルシリカ含有シリコンコート剤を塗布した成形体は強度が強化されたものの、曲率半径の小さい曲面を有する成形品を加工すると、割れが生じる問題が生じた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、エポキシ樹脂を含有するシランに基づくコーティング組成物、及びそれを用いた耐摩耗性及び優れた曲げ性を両立する、樹脂積層成形体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、耐テーパー摩耗性及び曲げ性を同時に満足する樹脂物品を得べく、鋭意検討した結果、特定の珪素化合物および化合物を用いることによって、ポリマー素材、特にポリカーボネートシートにテーパー摩耗性と耐傷性を付与し、かつ、曲げ性にも優れたものが得られることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0005】 すなわち、本発明は次の通りである。

1. (A) シランに結合し加水分解で遊離しないエポキシ環含有基を少なくとも1つ有する縮合性珪素化合物またはその予備加水分解物1当量、(B) テトラアルコキシシランまたはその予備加水分解物0.4当量以下、ならびに(C) アルミニウム、チタン、ジルコニウム及びホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む加水分解性化合物0.01～0.4当量を含む組成物を、加水分解及び重縮合することにより得られたコーティング組成物。

【0006】 2. 加水分解性化合物Cがジルコニウム化合物であることを特徴とする上記1のコーティング組成物。

【0007】 3. 縮合性珪素化合物Aがγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランであり、テトラアルコキシシランBがテトラエトキシシランであり、そして加水分解性化合物Cがテトラ(2-エポキシエトキシ)ジルコニウムであることを特徴とする上記1、2のコーティ

ング組成物。

【0008】4. ポリマー素材と、請求項1～3のいずれかに記載のコーティング組成物を該ポリマー素材上に塗布し、硬化することによって得られた硬化皮膜とからなる樹脂積層成形体であって、該硬化皮膜についてテーパー摩耗(500サイクル後)試験を行なった際のヘイズの増加が3%以下であることを特徴とする樹脂積層成形体。

【0009】5. 該ポリマー素材がポリカーボネート成形体であることを特徴とする上記4の樹脂積層成形体。

【0010】6. 該ポリマー素材をポリカーボネートの厚さ1mmのシートとし、硬化皮膜の厚さを2mmとし、該硬化皮膜を外側にして直径20mm丸棒に沿わせるとき、該実質的にクラックが発生しない、上記4、5の樹脂積層成形体。

【0011】7. (A) シランに結合し加水分解で遊離しないエポキシ環含有基を少なくとも1つ有する縮合性珪素化合物またはその予備加水分解物1当量、(B) テトラアルコキシシランまたはその予備加水分解物0.4当量以下、ならびに(C) アルミニウム、チタン、ジルコニウム及びホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む加水分解性化合物0.01～0.4当量を含む組成物を、加水分解及び重合することにより得られたコーティング組成物をポリマー素材上に塗布し、硬化させることを特徴とする樹脂積層成形体の製造方法。

【0012】なお、本発明の樹脂積層成形体とは、ポリマー素材を基材として含む成型物を意味し特に限定は無いが、例えば射出成形体、ブロー成形体、シート、フィルムがあげられる。

【0013】本発明の樹脂積層成形体は、耐候性、耐テーパー摩耗性および曲げ性に極めて優れているので、このような特性を必要とする用途に有用である。例えば、戸外に面する窓ガラスや自動車用のガラス、バイクの風防、ゴーグル等である。しかしながらこれまで、樹脂成形体でこのような表面特性すなわち、耐摩耗性・耐光性及び曲げ性を両立する物は知られなかった。特に戸外に面する窓ガラスや自動車用のガラス、バイクの風防、ゴーグルの場合には、表面の耐摩耗性・耐光性が高いことが求められる。ポリマー素材上に、硬いが脆い材料をコーティングすると、得られる積層成形体の曲げ加工性が劣化になり、デザイン上大きな障害となっていた。また、工作機械等の風防・安全カバーのような冷間曲げによりはめ込み窓部材に代表されるような部材においては、曲げ加工性があれば、安価で構造的に強度の必要なる形状への対応が可能であることを意味する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下本発明を更に詳細に説明する。

【0015】本発明におけるポリマー素材とは、透明な

ものであればとくに限定は無いが、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどがあげられる。これらのなかで透明性、高い耐衝撃性・曲げ性の観点からは、ポリカーボネートが好ましい。ポリカーボネートとは芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸結合性化合物との重縮合物をあらわす。

【0016】かかる芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシフェニル-1,1'-m-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシフェニル-9,9-フルオレンなどのビス(4-ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチルシクロヘキサン、4-[1-(3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル]フェノール、4,4'-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1,3-シクロヘキサンジイル]ビスフェノール、2,2',2'-トリトラヒドロ-3,3',3'-トリメチル-1,1'-スビロビス-[1H-インデン]-6,6'-ジオールなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)エーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシアリールスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシアリールスルホキシド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホン、などのジヒドロキシアリールスルホン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニル-3,3'-イサチンなどのジヒドロキシアリールイサチン類、3,6-ジヒドロキシ-9,9-ジメチルキサンテンなどのジヒドロキシアリールキサンテン類、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-ブチルレ

ゾルシン、3-*tert*-ブチルゼンゾルシン、3-フェニルゼンゾルシン、3-クミルゼンゾルシン、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-ブチルヒドロキノン、2-*tert*-ブチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2-クミルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等ジヒドロキシジフェニル類が挙げられる。

【0017】中でも2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

【0018】炭酸結合形成性化合物としては、具体的にはホスゲンやトリクロロメチルクロロホスモート、ビス(トリクロロメチル)カーボネートなどのホスゲン類、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネートなどのジアルキルカーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート類、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネートなどのアルキルアリールカーボネート類などを挙げることができる。

【0019】ホスゲン類を用いる場合はポリカーボネートは溶液法で製造され、カーボネート結合を有する炭酸エステル類を用いる場合は溶融法で製造される。

【0020】炭酸エステル類の中ではジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。

【0021】これらの化合物は単独または組み合わせで用いることができる。

【0022】なお、他の成分を共重合またはブレンド成分として含むものも本発明のポリカーボネートの範疇に含まれる。

【0023】本発明にもっとも適するものは芳香族ジヒドロキシ化合物として、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用し、炭酸結合形成性化合物として、ホスゲン類やカーボネート結合を有する炭酸エステル類を使用するポリカーボネートである。

【0024】それ以外の成分の共重合率またはブレンド率が高いとポリカーボネートの特徴が薄れるため、共重合率またはブレンド率は全体の20重量%以下が望ましく、10重量%以下が更に望ましい。

【0025】本発明における、シランに結合し加水分解で遊離しないエポキシ環含有基を有する縮合性珪素化合物またはその予備加水分解物(以下珪素化合物類と呼ぶことがある)とは、下記式(1)

【0026】

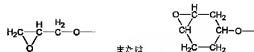
【化1】



【0027】(但し、式中R₁は下記式

【0028】

【化2】



または

【0029】(ここで、R₂は炭素数1~5のアルキレン基から選ばれる基であり、R₃はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の炭素数1~5のアルキル基である。)で示される珪素化合物またはこれらの部分加水分解物である。該珪素化合物は2種類以上であってもよく、該部分加水分解物も2種類以上の混合物であってもよい。上記式(1)において、好ましくはR₂がプロピレン基であり、より好ましくはR₂がプロピレン基でありかつR₁が下記式

【0030】

【化3】



【0031】である。

【0032】本発明における、テトラアルコキシシランまたはその予備加水分解物(以下テトラアルコキシシラン類と呼ぶことがある)とは下記式(2)

【0033】

【化4】

Si(OR₄)₄ …… (2)

【0034】(但し、式中R₄はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の炭素数1~5のアルキル基である。)で示されるオルガノシランまたはこれらの部分加水分解物である。テトラアルコキシシラン類は、得られる硬化皮膜の耐摩耗性を向上させることができる。かかるテトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。該テトラアルコキシシランは2種類以上であってもよく、該部分加水分解物も2種類以上の混合物であってもよい。

【0035】該テトラアルコキシシラ0.4当量以下であり、0.01~0.4当量となるような配合比であることが好ましい。0.4当量を超えると、コーティング組成物作製の過程でゲル化が生じ、均一な塗液を得られない。

【0036】本発明で使用される加水分解性化合物は、アルミニウム、チタン、ジルコニウム及びホウ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素であり、好ましくは加水分解性のジルコニウム化合物である。加水分解性化合物は、加水分解性の基を有し、上記化合物(A)、(B)の加水分解及び縮合触媒として用いられる。かかる加水分解性基としては、例えばハロゲン(F、Cl、Br及びI、特に好ましくはCl及びBr)、アルコキシ(特に、例えばメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、及びブトキシ等の炭

素数1～4のアルコキシ)、アリールオキシ(特に、例えば2-ブトキシエトキシ等)の炭素数6～10のアリールオキシ)、アシルオキシ(特に、例えばアセトキシ及びプロピオニルオキシ等の炭素数1～4のアシルオキシ)、及びアルキルカルボニル(例えばアセチル)等が挙げられる。特に好ましい加水分解性基としては、アリールオキシ基、特に2-ブトキシエトキシ基である。

【0037】加水分解性シリコニウム化合物は、エポキシ基と反応しエステル架橋剤あるいは、エポキシ基の開環触媒として作用すると考えられる。エポキシ基1当量に対しシリコニウム化合物が0.01～0.4当量、特に0.1～0.4当量となるような配合比であることが好ましい。0.01当量に満たない配合比では反応残数のエポキシ基が被膜中に残存するために、表面の前摩耗性が劣化した。また0.5当量を超える配合比では塗工液作製の過程でゲル化が生じ、均一な塗工液を得られなかった。

【0038】本発明における珪素化合物類及びテトラアルコキシシラン類を加水分解性化合物の存在下加水分解と重合することにより得られるコーティング組成物は、通常、ポリマー素材上に塗布され、塗膜が形成される。ついで該塗膜を加熱もしくはマイクロ波照射等により硬化し、該ポリマー素材上に硬化皮膜を形成する。かかる硬化皮膜は最終的にポリマー素材上に20 µm以下の厚さで形成して優れた曲げ性が得られる。厚さの下限は特に制限はないが、0.5 µm以上であれば高いテーパー摩耗性が実現できる。膜厚は2～10 µmの膜厚で形成されるのが更に好ましい。

【0039】またポリマー素材と硬化皮膜の間には1層以上のプライマーを介して作製することが出来る。プライマーを塗布する場合その膜厚は、1.5 µm以下が好ましく1～10 µmがさらに好ましい。1.5 µmを超えると塗膜の表面性や透明性の悪化が起こり好ましくない。プライマーの材料としては、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、シランカップリング剤が挙げられる。

【0040】また塗膜の硬化は、加熱硬化もしくはマイクロ波照射により実施される。

【0041】加熱硬化の場合、温度としては通常100℃～250℃で実施し、好ましくは、120℃以上で実施する。マイクロ波照射硬化の場合、1 x 10⁶～1 x 10⁸ Jのエネルギーを0.5秒～30分間の時間で照射することで実現できる。

【0042】本発明の好ましい塗膜の一例は次のとおりである。

【0043】(A) シランに結合し加水分解で遊離しないエポキシ環含有基を有する珪素性珪素化合物またはその予備加水分解物として、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを1重量部に対し、(B) テトラアルコキシシランまたはその予備加水分解物として、テトラメトキシシラン0.05～0.4重量部の割合で用い、

(C) 加水分解性化合物として、テトラ(2-ブトキシエトキシ)ジルコニウムを0.5～1.8重量部の割合で用い、水及びインプロパノールを溶媒としてコーティング組成物を形成する。ついで、この組成物を、厚さ0.05 mm以上のポリカーボネートのシート或いは成形体上に、最終的に厚さ0.5～20 µmの範囲となるように塗布し、加熱により硬化させ、硬化皮膜を形成させる。ポリカーボネートシート或いは成形体と硬化皮膜の間には、アクリル樹脂からなる厚さ0.1～5 µmのプライマー層を有していてもよい。

【0044】本発明の樹脂積層成形体は、テーパー摩耗性が良好であり、ポリマー素材上に形成された硬化皮膜についてテーパー摩耗(500サイクル後)試験を行なった際、該成形体のヘーズ増加量が3%以下、好ましくは2%以下である。

【0045】また本発明の樹脂積層成形体は、例えばポリマー素材として厚さ1 mmのポリカーボネートのシートを用い、この上に厚さ2 mmの硬化皮膜を形成させ、該硬化皮膜を外側に直径20 mmの丸棒に沿わせて曲げたとき、ポリカーボネートシートと該硬化皮膜の間に割れが起こるなどのクラックの発生が観察されず、曲げ特性が良好である。

【0046】

【実施例】以下に発明の好適な実施例について説明する。ただし、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではない。なお、実施例には下記の各種の評価手段を用いた。また、以下の例において、「部」とは特に断らない限り「重量部」を意味する。

【0047】(ポリマー素材フィルムと硬化皮膜との間の接着性評価) JIS K 5400の基礎目テープ法に準拠した。すなわち、所定の試験片について、ナイフで傷を付け、JIS K 5400の経路目テープ法で評価し、表面に皮膜が残った目数で接着性を評価した。従って、100/100は完全接着、0/100は完全剥離を意味する。

【0048】(鉛筆硬度評価) JIS 5400の鉛筆引きかきに準拠した。

【0049】(テーパー摩耗性評価) ASTM D1044に準拠した。すなわち、テーパー摩耗試験機(東洋精機(株)製)を用いて、摩耗輪CS-10F、荷重500 g、500サイクルの条件で試験片表面を摩耗し、次式から求められるヘーズの摩耗前後の差(ΔI)で評価した。

ヘーズ(%) = (拡散透過率/全光線透過率) × 100

【0050】(曲げ性評価) ポリマー素材を1 mm厚のシートとし、硬化皮膜部を外側に丸棒に沿わせてクラックの発生しなかった最小直径により、曲げ対応性を評価した。

【0051】【実施例1】(プライマー用ポリマー溶液の調製) 還流冷却器および攪拌装置を備え、空素置換し

たプラスチック中に、メチルメタクリレート95、1部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン12、4部アゾイソプロピロニトリル0.16部、および1,2-ジメトキシエタン200部を添加し、溶解させ、70℃6時間、窒素気流下にて攪拌して重合させた。

【0052】得られた反応混合物をn-ヘキサン中に投入して析出させ、95部のポリマーを得た。

【0053】該ポリマーの重量平均分子量はGPCの測定から150000であった。

【0054】該ポリマー10部をメチルイソブチルケトン63部、2-ブタノール27部からなる混合溶媒に溶解し1μmのフィルターでろ過しプライマー溶液Pを得た。

(テトラ(2-ブトキシエトキシ)ジルコニウム)の調製)テトラ-n-ブトキシジルコニウムのn-ブトパノール溶液(濃度:2.137mol/kg、北興化学製)16、5部を2-ブトキシエタノール22、9部に滴下し、溶解させ、45℃で3時間攪拌して、テトラ(2-ブトキシエトキシ)ジルコニウム溶液Zを得た。

【0055】(コーティング組成物の調製及び樹脂積層体の製造)

(A)γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン70部、(B)テトラエトキシシラン3部、2-ブトパノール52部、水12部及び酢酸1.2部を混合し、45℃で30分間攪拌した。(C)テトラ(2-ブトキシエトキシ)ジルコニウム溶液Z129部を上記溶液に0℃で滴下し、2時間攪拌した。1-ブトパノール82部を添加し、1μmのフィルターで濾過して無色透明な組成物Sを得た。

【0056】ポリマー素材として1mm厚のポリカーボネートシートを用意しプライマー溶液Pを乾燥塗膜が2μmになるように塗布した。風乾後、120℃60分乾燥硬化した。次いで、組成物Sを、乾燥塗膜が6~10μmになるように塗布した。130℃で1時間硬化し硬化皮膜層を形成した樹脂積層成形体1-1を得た。

【0057】この成形体1-1について、積層部の外観はクラックの発生は無く良好であり、スチールウール(＃000)にて擦ったが全く傷がつかなかった。耐テーパー摩耗性については、500g、500サイクル後のヘーズの増加は、 $\Delta H=1.82$ g (ASTM1044)であった。接着力については、基準目試験で100/100であった。曲げ性については、直径20mmの丸棒に積層部を外側に沿わせてもクラックが発生しなかった。

【0058】【実施例2】

(B)テトラエトキシシラン6部、(C)テトラ(2-ブトキシエトキシ)ジルコニウム溶液Z32部、1-ブトパノール93部以外は、実施例1と同様の方法で作成した。

【0059】得られた成形体1-2について、外観はクラ

ックの発生は無く良好であり、スチールウール(＃000)にて擦ったが全く傷がつかなかった。耐テーパー摩耗性については、500g、500サイクル後のヘーズの増加は、 $\Delta H=1.89$ g (ASTM1044)であった。接着力については、基準目試験で100/100であった。曲げ性については、直径20mmの丸棒に積層部を外側に沿わせてもクラックが発生しなかった。

【0060】【実施例3】

(B)テトラエトキシシラン6部、1-ブトパノール84部以外は、実施例1と同様の方法で作成した。

【0061】得られた成形体1-3について、外観はクラックの発生は無く良好であり、スチールウール(＃000)にて擦ったが全く傷がつかなかった。耐テーパー摩耗性については、500g、500サイクル後のヘーズの増加は、 $\Delta H=1.83$ g (ASTM1044)であった。接着力については、基準目試験で100/100であった。曲げ性については、直径20mmの丸棒に積層部を外側に沿わせてもクラックが発生しなかった。

【0062】【実施例4】

(B)テトラエトキシシラン13部、(C)テトラ(2-ブトキシエトキシ)ジルコニウム溶液Z64部、1-ブトパノール92部以外は、実施例1と同様の方法で作成した。

【0063】得られた成形体1-4について、外観はクラックの発生は無く良好であり、スチールウール(＃000)にて擦ったが全く傷がつかなかった。耐テーパー摩耗性については、500g、500サイクル後のヘーズの増加は、 $\Delta H=1.54$ g (ASTM1044)であった。接着力については、基準目試験で100/100であった。曲げ性については、直径20mmの丸棒に積層部を外側に沿わせてもクラックが発生しなかった。

【0064】【実施例5】

(B)テトラエトキシシラン13部、1-ブトパノール86部以外は、実施例1と同様の方法で作成した。

【0065】得られた成形体1-5について、外観はクラックの発生は無く良好であり、スチールウール(＃000)にて擦ったが全く傷がつかなかった。耐テーパー摩耗性については、500g、500サイクル後のヘーズの増加は、 $\Delta H=1.71$ g (ASTM1044)であった。接着力については、基準目試験で100/100であった。曲げ性については、直径20mmの丸棒に積層部を外側に沿わせてもクラックが発生しなかった。

【0066】【実施例6】

(B)テトラエトキシシラン25部、(C)テトラ(2-ブトキシエトキシ)ジルコニウム溶液Z32部、1-ブトパノール103部以外は、実施例1と同様の方法で作成

した。

【0067】得られた成形体I-6について、外観はクラックの発生は無く良好であり、スチールウール（#0000）にて擦ったが全く傷がつかなかった。耐テーパー摩耗性については、500g、500サイクル後のヘーズの増加は、 $\Delta H=1.77\%$ （ASTM1044）であった。接着性については、基準目試験で100/100であった。曲げ性については、直径2.0mmの丸棒に積層部を外側にして沿わせてもクラックが発生しなかった。

【0068】【実施例7】

(B)テトラエトキシシラン25部、(C)テトラ（2-ブトキシエトキシ）ジルコニウム溶液Z64部、1-プロパノール101部以外は、実施例1と同様の方法で作成した。

【0069】得られた成形体I-7について、外観はクラックの発生は無く良好であり、スチールウール（#0000）にて擦ったが全く傷がつかなかった。耐テーパー摩耗性については、500g、500サイクル後のヘーズの増加は、 $\Delta H=1.97\%$ （ASTM1044）であった。接着性については、基準目試験で100/100であった。曲げ性については、直径2.0mmの丸棒に積層部を外側にして沿わせてもクラックが発生しなかった。

【0070】【実施例8】

(B)テトラエトキシシラン25部、1-プロパノール92部以外は、実施例1と同様の方法で作成した。

【0071】得られた成形体I-8について、外観はクラックの発生は無く良好であり、スチールウール（#0000）にて擦ったが全く傷がつかなかった。耐テーパー摩耗性については、500g、500サイクル後のヘーズの増加は、 $\Delta H=1.41\%$ （ASTM1044）であった。接着性については、基準目試験で100/100であった。曲げ性については、直径2.0mmの丸棒に積層部を外側にして沿わせてもクラックが発生しなかった。

【0072】【比較例1】

(B)テトラエトキシシラン13部、(C)2-（2-ブトキシエトキシ）ジルコニウム溶液Z0部、1-プロパノール120部以外は、実施例1と同様の方法で作成した。

【0073】得られた成形体I-9について、外観はクラックの発生は無く良好であったが、スチールウール（#0000）にて軽く擦っただけで傷がついた。耐テーパー摩耗性については、500g、500サイクル後のヘ

ーズの増加は、 $\Delta H=36.6\%$ （ASTM1044）と耐摩耗性に非常に劣るものであった。なお、接着性については、基準目試験で100/100であった。また、曲げ性については、直径2.3mmの丸棒に積層部を外側にして沿わせてもクラックが発生しなかった。

【0074】【比較例2】

(B)テトラエトキシシラン19部、(C)2-（2-ブトキシエトキシ）ジルコニウム溶液Z161部、1-プロパノール111部以外は、実施例1と同様の方法で作成した（(A)1当量に対し、(C)0.5当量使用）。しかし、コーティング組成物の作成時にゲル化が生じ、均一な塗工液を得られなかった。

【0075】【比較例3】

(B)テトラエトキシシラン31部、(C)2-（2-ブトキシエトキシ）ジルコニウム溶液Z97部、1-プロパノール119部以外は、実施例1と同様の方法で作成した（(A)1当量に対し、(B)0.5当量使用）。しかし、コーティング組成物の作成時にゲル化が生じ、均一な塗工液を得られなかった。

【0076】【比較例4】予め30重量%、粒径が10~20nmのコロイダルシリカ水性分散液（触媒化成工業（株）製；商品名はカタロイドSI-30）20部に酢酸3.5部を混合した酸性分散液を、メチルトリメトキシシラン30部中に、外部冷却下で温度を0~4℃に保ちつつ、激しく攪拌しながら添加した。次いで室温下3時間攪拌した後、2-プロパノール35部、酢酸ナトリウム0.2部を加えた。該系のpH値は5.3であった。室温で3日間放置した後、1μmのフィルターで濾過して組成物Tを得た。組成物Sの代りに組成物Tを用いた以外は実施例1と同様である。

【0077】得られた樹脂積層体について、外観はクラックの発生は無く良好であり、スチールウール（#0000）にて擦ったが全く傷がつかなかった。耐テーパー摩耗性については、500g、500サイクル後のヘーズの増加は、 $\Delta H=3.0\%$ （ASTM1044）であった。接着性については、基準目試験で100/100であった。しかしながら、曲げ性については、直径1.0mmの丸棒に積層部を外側にして沿わせてもクラックが発生し、曲面对応性が非常に劣るものであった。

【0078】

【発明の効果】本発明の製造方法で得られた組成物を塗布した樹脂積層成形体は、耐摩耗性に加え、曲げ性に優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
C 0 9 D 185/00

F I
C 0 9 D 185/00

テーマコート^{*} (参考)

(72)発明者 大森 智

山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
会社岩国研究センター内

(72)発明者 峯松 宏昌

山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式
会社岩国研究センター内

F ターム(参考) 4F100 AK01A AK25A AK45A AK52B

AK53B BA02 CC00A JK04

JK09 JL09 JN01

4J038 DL022 DL051 DM022 NAO1

NA03 NA11 NA12 PA07 PA19

PB07 PC03 PC08